

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-313416

(43)Date of publication of application : 26.11.1993

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : 04-137617

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 01.05.1992

(72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA
KASUYA TAKASHIGE
KANBAYASHI MAKOTO
CHIBA TATSUHIKO

(54) TONER BY SUSPENSION POLYMERIZATION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a suspension polymn. toner excellent in durability which gives stable and sharp picture image characteristics without influenced by environmental changes of temp. and humidity.

CONSTITUTION: The suspension polymn. toner has an external additive and colored suspension resin particles having 0.90-1.00 Wadell practical sphericity and containing at least a coloring agent and low softening point material. In this toner, the amt. of the low softening point material is 5-30wt.% of the suspension polymn. toner, and the external additive has the opposite polarity to the suspension polymn. toner and has 0.01-1 μ m average particle size. The toner consists of resin particles having 0.90-1.00 Wadell practical sphericity and inorg. fine particles having smaller average particle size than the resin particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.05.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3154073

[Date of registration] 02.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-09166

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.06.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



1 1 9 9 3 0 8 1 0 0 9 3 3 1 3 4 1 6

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-313416

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087
9/08

G 0 3 G 9/ 08 3 8 4

3 6 5

G 0 3 G 9/ 08 3 7 2

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-137617

(22)出願日 平成4年(1992)5月1日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ
ノン株式会社内

(72)発明者 柏谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ
ノン株式会社内

(72)発明者 神林 誠

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 懸濁重合法トナー

(57)【要約】

【目的】 温度、湿度の環境変化に左右されることなく、安定した鮮明な画像特性を有し、耐久性に優れた懸濁重合法トナーを提供することにある。

【構成】 少なくとも着色剤と低軟化点物質を含有するワードルの実用球形度が0.90～1.00である着色懸濁樹脂粒子、及び外添剤を有する懸濁重合法トナーにおいて、

a) 該低軟化点物質の含有量が、該懸濁重合法トナーに対して5～30重量%であり、

b) 該外添剤が、①該懸濁重合法トナーに対して逆極性で平均粒径が0.01～1μmであり、かつ、ワードルの実用球形度が0.90～1.00である樹脂微粒子と、②該樹脂微粒子よりも平均粒径の小さい無機微粒子である、ことを特徴とするものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも着色剤と低軟化点物質を含有するワードルの実用球形度が0.90～1.00である着色懸濁樹脂粒子、及び外添剤を有する懸濁重合法トナーにおいて、

a) 該低軟化点物質の含有量が、該懸濁重合法トナーに対して5～30重量%であり、

b) 該外添剤が、①該懸濁重合法トナーに対して逆極性で平均粒径が0.01～1 μ mであり、かつ、ワードルの実用球形度が0.90～1.00である樹脂微粒子と、②該樹脂微粒子よりも平均粒径の小さい無機微粒子である、ことを特徴とする懸濁重合法トナー。

【請求項2】 前記外添剤である樹脂微粒子及び無機微粒子の添加量が、トナー粒子100重量部に対して、各々0.1～10重量部であることを特徴とする請求項1に記載の懸濁重合法トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、潜像を顕像化する方法に用いられる懸濁重合法トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は米国特許第2,297,691号明細書等に記載されている如く、多数の方法が知られており、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写部材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、或いは溶剤蒸気等により定着し複写物を得る。また、トナーを用いて現像する方法、或いはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

【0003】従来、これらの目的に用いるトナーとして、一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を熔融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

【0004】この製造方法はかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、即ちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば樹脂着色剤分散体が充分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなくてはならない。ところが、こういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、実際に高速で微粉碎した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に比較的大きな割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生ずる。さらに、このように脆性の高い材料は、複写機等現像用を使用する際、さらなる微粉碎ないしは粉化を受け易い。また、この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合によっては、カブリの増大、画像濃度の低下や混色性・透明性の不良の原因となるので、分散に注意を払わなければならない。また、破断面に着色剤が

2

露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。

【0005】一方、これら粉砕法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号、同43-10799号及び同51-14895号公報等により懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤さらに必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を均一に溶解又は分散せしめて単量体組成物とした

後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

【0006】この方法は、粉砕工程が全く含まれないため、トナーに脆性が必要ではなく、軟質の材料を使用することができ、また、分級工程の省略をも可能にするためエネルギーの節約、時間の短縮、工程収率の向上等、コスト削減効果大きい。また、粒子表面への着色剤の露出等が生ぜず、均一な摩擦帯電性を有するという利点がある。

【0007】しかしながら、近年、複写機及びプリンターの高精細・高画質化の要求が高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質化を達成しようという試みがなされている。トナーの粒径が細かくなると、トナーの単位重量当たりの表面積が増え、トナーの単位重量当たりの帯電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、多数枚耐久劣化がおきやすい。加えて、トナーの帯電量が大きいために、トナー同士等の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性及び補給トナーへのトリボ付与に問題が生じやすい。また、感光体への付着力が大きくなり、転写性が低下し、その結果、画質劣化や、クリーニング不良を生じやすい。

【0008】懸濁重合法により得られるトナーは一般に形状が実質的に球形となるため、付着力が強く、転写性の低下等が顕著になりやすい。転写性を向上させる手段として、特開平1-113764号公報等に、無機微粒子と有機樹脂粒子を同時に使用することが提案されている。この方法によれば、確かに転写性の向上は認められるが、長期耐久においては、遊離した有機樹脂粒子がキャリアやスリーブを汚染するといった問題が生じる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題を解決した、懸濁重合法トナーを提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、温度、湿度の環境変化に左右されることなく、安定した画像を得られる懸濁重合法トナーを提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、鮮明な画像特性を有し、多数枚耐久安定性に優れた懸濁重合法トナーを提供することにある。

50

3

【0012】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも着色剤と低軟化点物質を含有するワードルの実用球形度が0.90～1.00である着色懸濁樹脂粒子、及び外添剤を有する懸濁重合法トナーにおいて、

a) 該低軟化点物質の含有量が、該懸濁重合法トナーに対して5～30重量%であり、

b) 該外添剤が、①該懸濁重合法トナーに対して逆極性で平均粒径が0.01～1 μ mであり、かつ、ワードルの実用球形度が0.90～1.00である樹脂微粒子と、②該樹脂微粒子よりも平均粒径の小さい無機微粒子である、ことを特徴とする懸濁重合法トナーである。

【0013】本発明のトナーによって、上記の課題を解決し、帯電性の安定化や転写性の向上を図ることができる理由は、必ずしも明確ではないが、以下のように推定される。

【0014】一般に、懸濁重合法トナーは、重合性単量体系を水系媒体中で懸濁重合して得られるため、トナー表面及び表面近傍には、極性基が局在化する傾向にある。又、樹脂微粒子は、乳化重合法、懸濁重合法等の各種の重合法により製造されるが、同様の理由により、極性基が粒子表面及び表面近傍に局在化する傾向にある。

【0015】故に、トナー粒子表面と樹脂微粒子表面とは、極性基同士の静電的な相互作用で引き合うと共に、両粒子は、共に実質球形であるために、付着力も大きい。このため、従来トナーから樹脂微粒子が遊離することで発生していた弊害を抑制することで、トナーの帯電性を安定化せしめ、かつ、転写性を向上できる。

【0016】又、樹脂微粒子とともに、無機微粒子が存在することから、トナーの流動性を損なうことも無い。

【0017】本発明に用いられる懸濁重合法トナー粒子及び樹脂微粒子は、ともにワードルの実用球形度が0.90～1.00であることが好ましい。ワードルの実用球形度が0.90より小さいと、先に述べたトナー粒子と樹脂微粒子の付着力が弱まり、該樹脂微粒子が遊離しやすくなる。

【0018】トナーに含有する低軟化点物質としては、炭化水素化合物などの、一般に離型剤として用いられるワックス類が好ましい。具体的には、パラフィン、ポリオレフィン系ワックス及びこれらの変性物、例えば、酸化物やグラフト処理物の他、高級脂肪酸、及びその金属塩、アミドワックスなどが挙げられる。

【0019】特に好ましくは、パラフィンワックスなどの非極性のものが挙げられる。非極性のワックスを用いた場合、ワックスはトナー粒子の中心部に局在化するとともに、極性基のトナー粒子表面への局在化を促進する。含有量としては、トナーに対して、5～30重量%が好ましく、5重量%未満の場合、極性基のトナー粒子表面への局在化促進効果が減少する。又、30重量%より多い場合は、局在化促進効果はあるものの、トナー

4

の耐ブロッキング性が劣ってくる。

【0020】これらワックスは環球法(JIS K2531)による軟化点が40～130℃、好ましくは、50～100℃を有するものが好ましい。軟化点が40℃未満ではトナーの耐ブロッキング性及び保形性が不十分であり、130℃を超える場合では離型性の効果が不十分となる。

【0021】本発明に用いられる樹脂微粒子を構成するモノマーは、特に限定されるものではないが、トナーの帯電量を考慮し、選択する必要がある。本発明に用いることのできる付加重合性を有するモノマーの具体例として次のビニル系モノマーを挙げることができる。

【0022】スチレン及びその誘導体、例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンの如きアルキルスチレン；フロロスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、ヨードスチレンの如くハロゲン化スチレン；ニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレンが挙げられる。

【0023】さらに、付加重合性不飽和カルボン酸類が挙げられる。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、 α -メチルクロトン酸、 α -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸の如き付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、又はマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸の如き付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

【0024】これらのカルボン酸の金属塩化したものも用いることができ、この金属塩化は重合終了後に行うことができる。

【0025】前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルキルアルコール、ハロゲン化アルキルアルコール、アルコキシアルキルアルコール、アラキルアルコール、アルケニルアルコールの如きアルコールとのエステル化物が挙げられる。

【0026】上記アルコールの具体例としてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコールの如きアルキルアルコール；これらアルキルアルコールを一部ハロゲン化したハロゲン化アルキルアルコール；メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコールの如きアルコキシアルキルアルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、

5

フェニルプロピルアルコールの如きアラルキルアルコール；アリルアルコール、クロトニルアルコールの如きアルケニルアルコールが挙げられる。

【0027】前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミド及びニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンの如き脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1, 2-ジクロロエチレン、1, 2-ジブロムエチレン、1, 2-ジオードエチレン、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデンの如きハロゲン化脂肪族オレフィン；1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘキサジエン、3-メチル-2, 4-ヘキサジエンの如き共役ジエン系脂肪族ジオレフィンが挙げられる。

【0028】更に酢酸ビニル類、ビニルエーテル類；ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドンの如き含窒素ビニル化合物が挙げられる。

【0029】本発明において、樹脂微粒子にはこれらのモノマー1種又は2種以上を重合したものをを用いることができる。

【0030】本発明に用いる樹脂微粒子の製造方法としては、懸濁重合法、乳化重合法、ソープフリー重合法、シード重合法を用いることができる。この中で特に適しているものとして、残存乳化剤が皆無であるためトナーの帯電性を阻害せず、比電気抵抗の環境変動が少ないソープフリー重合法が挙げられる。

【0031】樹脂微粒子の平均粒径としては、0.01～1μmが好ましい。0.01μmより小さい場合、樹脂微粒子は、トナーに強く、付着されすぎたり、埋め込まれやすく、樹脂微粒子の効果を阻害しやすい。又、1μmより大きい場合は、分散が不均一になりやすく、樹脂微粒子の遊離が促進されやすい。添加量としては、トナー粒子100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。

【0032】本発明に用いられる無機微粒子としては、該樹脂微粒子よりも平均粒径が小さいことが好ましい。平均粒径が大きい場合、トナーの流動性が悪化すると共に、樹脂微粒子の効果も阻害されてしまう。添加量としては、トナー粒子100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。具体的な無機微粒子としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物が挙げられる。それぞれ、疎水化処理を行なったものが好ましい。

【0033】本発明に使用される重合性単量体系を構成する重合性単量体、及び着色剤等のトナー特性付与剤としては、以下のものが挙げられる。

【0034】重合性単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレ

6

ン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【0035】これらの単量体は単独、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、又は他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0036】本発明では、単量体系に、極性基を有する樹脂を添加して重合しても良い。本発明に使用できる極性樹脂を以下に例示する。

(1) カチオン性重合体としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの含窒素単量体の重合体もしくはスチレン、不飽和カルボン酸エステル等との共重合体が挙げられる。

(2) アニオン性重合体としては、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸・メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸・不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体等の重合体もしくはスチレン系単量体等との共重合体が挙げられる。これら極性樹脂は、トナーの表面付近に局在化することで、トナーの耐ブロッキング性を向上する。

【0037】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、鉄黒の他、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等の染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGT

7

R、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等の顔料がある。本発明においては重合法を用いてトナーを得るため、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサン等でグラフト処理を行っても良い。

【0038】本発明では、磁性体を添加してもよいが、これも表面処理を行って用いるのが好ましい。

【0039】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが望ましい。これら荷電制御剤としては、公知のもののうち、重合阻害性・水相移行性の殆ど無いものが用いられ、例えば正荷電制御剤としてニグロシン系染料・トリフェニルメタン系染料・四級アンモニウム塩・アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物・含金属モノアゾ系染料化合物・スチレン-アクリル酸共重合体・スチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0040】重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、重合性単量体の0.5~20重量%の添加量が好ましい。

【0041】本発明では、架橋剤を添加してもよく、好ましい添加量としては、0.001~15重量%である。

【0042】本発明において用いられる水系媒体には、

8

いずれか適当な安定化剤を添加する。例えば、無機化合物として、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩・ポリアクリル酸及びその塩・デンプン等を水相に分散させて使用できる。この安定化剤は、重合性単量体100部に対して、0.2~20重量部を使用することが好ましい。

【0043】また、これら安定化剤の微細な分散のために、0.001~0.1重量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定剤の所期の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0044】これら分散安定剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いがより細かい粒子を得るために、水系媒体中にて該無機化合物を生成させても良い。

【0045】例えばリン酸カルシウムの場合、高撹拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合するとよい。

【0046】本発明で用いられる重合トナーは、以下の如き方法にて得られる。即ち、重合性単量体中に離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の撹拌機又はホモミキサー・ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μm以下の粒径を有するように撹拌速度・時間を調整し造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降・浮遊が防止される程度の撹拌を行えば良い。反応終了後、懸濁液に水系媒体を添加しつつ、水系媒体を留去して、分散安定剤を除去し、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0047】上記工程において、重合温度は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良い。

【0048】本発明における粒度分布測定について述べ

る。

【0049】測定装置としてはコールターカウンターT A-I I型（コールター社製）を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びC X-1 パーソナルコンピューター（キャノン製）を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

【0050】測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を0.5~50mg加える。

【0051】試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンター

T A-I I型により、アパチャーとして100μmアパチャーを用いて2~40μmの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、重量平均粒径を得る。

【0052】樹脂微粒子の平均粒径は、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均径を意味する。

【0053】ワーデルの実用球形度は、以下の式で表わされる値である。

【0054】

【数1】

$$\text{ワーデルの実用球形度} = \frac{\text{粒子の投影面積に等しい円の直径}}{\text{粒子の投影像に外接する最小円の直径}}$$

ワーデルの実用球形度、樹脂微粒子の平均粒径は、少なくとも粒子50個、好ましくは100個以上測定した値から求める。

【0055】以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

【0056】

【実施例】

実施例1

スチレン	170g
2-エチルヘキシルアクリレート	30g
C. I. ピグメントブルー15:3	10g
パラフィンワックス (m. p. 70℃)	60g
ジ-tert-ブチルサルチル酸金属化合物	5g
スチレン-メタクリル酸共重合体	10g

(Mw 5万, 酸価20mg KOH/g)

上記処方方を60℃に加温し、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて12,000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）10gを溶解し、重合性単量体系を調製した。前記、水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、TKホモミキサーにて10,000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で3時間反応させた後、液温を80℃とし、10時間反応させた。

【0058】重合反応終了後冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をして着色懸濁樹脂粒子を得た。得られた粒子の粒径は重量平均径8.3μmでシャープな粒度分布を有していた。ワーデルの実用球形度は、0.95であった。

【0059】得られた粒子100重量部に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカ0.8重量部とメタクリル酸メチルからソープフリー重合により生成した樹脂微粒子（平均径0.05μm,

イオン交換水709gに0.1M-Na₃PO₄水溶液451gを投入し60℃に加温した後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて12,000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液68gを徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂を含む水系媒体を得た。

【0057】

ワーデルの実用球形度0.98)0.3重量部を外添し、懸濁重合トナーを得た。このトナー7重量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア93部を混合し、現像剤とした。

【0060】この現像剤及び外添トナーを用いて、キャノン製フルカラー複写機CLC-500改造機で画出し評価を行なった。

【0061】現像コントラストを300Vに設定し、23℃/65%下で画出したところ、得られたトナー画像は、画像濃度1.47と高く、カブリがない鮮明なものであった。更に10,000枚のコピーを行なったが、その間の画像濃度変動は0.15と小さく、カブリ及び鮮明さも初期と同等のものが得られた。低温低湿下（20℃、10%RH）において、現像コントラストを320Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度は1.48と高く、非常に安定で良好なトナー画像が得られた。

【0062】高温高湿下（30℃、80%RH）で現像コントラストを270Vに設定し、画出しを行ったところ

ろ、画像濃度が1.55であり、非常に安定で良好なトナー画像が得られた。

【0063】実施例2

実施例1において、C. I. ピグメントブルー15:3をC. I. ピグメントイエロー17に変更した以外は、同様の操作を行ない、着色懸濁樹脂粒子を得た。得られた粒子の粒径は重量平均径 $8.5\mu\text{m}$ でシャープな粒度分布を有していた。ワーデルの実用球形度は0.97であった。

【0064】以下実施例1と同様にして、画出し評価を行なった。

【0065】現像コントラストを300Vに設定し、 $23^{\circ}\text{C}/65\%$ 下で画出ししたところ、得られたトナー画像は、画像濃度1.49と高く、カブリがない鮮明なものであった。更に10,000枚のコピーを行なったが、その間の画像濃度変動は0.12と小さく、カブリ及び鮮明さも初期と同等のものが得られた。低温低湿下(20°C 、 $10\%\text{RH}$)において、現像コントラストを320Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度は1.47と高く、非常に安定で良好なトナー画像が得られた。

【0066】高温高湿下($30^{\circ}\text{C}/80\%$)で現像コントラストを270Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度が1.60であり、非常に安定で良好なトナー

ポリエステル樹脂(Mw17,000)

C. I. ピグメントブルー15:3

ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行ない、3本ロールミルで少なくとも2回以上熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉砕し、次いでエアージェット方式による微粉砕機で微粉砕した。得られた微粉砕物を分級して粒径 $2\sim10\mu\text{m}$ の粒子を主に採取し、着色樹脂粒子を得た。重量平均径は $8.2\mu\text{m}$ であった。ワーデルの実用球形度は0.57であった。

【0071】以下、実施例1と同様にして、画出し評価を行なったところ、低温低湿下において、耐久10,000枚後、転写性が低下し、画像濃度淡が発生した。

【0072】比較例2

実施例1において、樹脂微粒子の平均径が $1.2\mu\text{m}$ のものをを用いた以外は、実施例1と同様にして、画出し評価を行なったところ、低温低湿下において耐久10,000枚後、転写性が低下し、画像濃度淡が発生した。

【0073】比較例3

実施例1において、樹脂微粒子の平均径が $0.005\mu\text{m}$ のものをを用いた以外は、実施例1と同様にして、画

画像が得られた。

【0067】実施例3

実施例1において、外添剤である樹脂微粒子をスチレン-メタクリル酸メチルからソープフリー重合により生成した樹脂微粒子(平均径 $0.08\mu\text{m}$ 、ワーデルの実用球形度0.97)に変更した以外は、実施例1と同様にして画出し評価を行なった。

【0068】現像コントラストを300Vに設定し、 $23^{\circ}\text{C}/65\%$ 下で画出ししたところ、得られたトナー画像は、画像濃度1.50と高く、カブリがない鮮明なものであった。更に10,000枚のコピーを行なったが、その間の画像濃度変動は0.18と小さく、カブリ及び鮮明さも初期と同等のものが得られた。低温低湿下(20°C 、 $10\%\text{RH}$)において、現像コントラストを320Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度は1.51と高く、非常に安定で良好なトナー画像が得られた。

【0069】高温高湿下($30^{\circ}\text{C}/80\%$)で現像コントラストを270Vに設定し、画出しを行ったところ、画像濃度が1.57であり、非常に安定で良好なトナー画像が得られた。

【0070】比較例1

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られた

100重量部

4重量部

2重量部

し評価を行なったところ、低温低湿下において耐久10,000枚後、転写性が低下し、画像濃度淡が発生した。

【0074】比較例4

実施例1において、パラフィンワックスの含有量が35重量%になるように変更した以外は、実施例1と同様にして画出し評価を行なったところ、高温高湿下において耐久10,000枚後、転写性が低下し、画質劣化が生じた。

【0075】比較例5

実施例1において、パラフィンワックスの含有量が3重量%になるように変更した以外は、実施例1と同様にして画出し評価を行なったところ、低温低湿下において耐久10,000枚後、クリーニング不良が発生した。

【0076】

【発明の効果】温度、湿度の環境変化に左右されことなく、安定した鮮明な画像特性を有し、耐久性に優れた懸濁重合トナーが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 7 4

(72) 発明者 千葉 建彦

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内